

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-350180
 (43)Date of publication of application : 04.12.1992

(51)Int.Cl.

C23F 17/00
 C21D 9/08
 C22C 38/00
 C25F 3/06

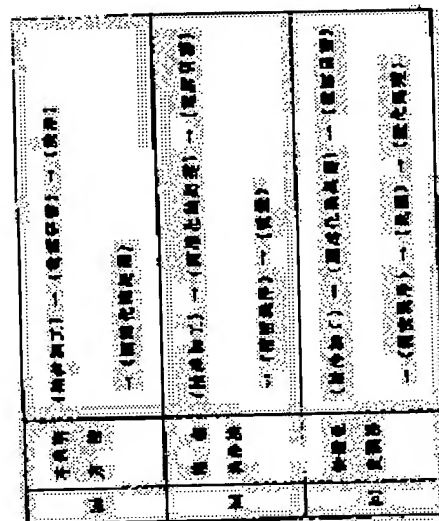
(21)Application number : 03-121376
 (22)Date of filing : 27.05.1991

(71)Applicant : SUMIKIN STAINLESS KOKAN KK
 (72)Inventor : MIZUNO YOSHIO

(54) PRODUCTION OF PIPE HAVING EXTRA-CLEAN INNER FACE AND PIPE FOR ULTRAPURE GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a pipe having an extra-clean electropolished inner face by electropolishing the inner face of a pipe and then solid-solution heat-treating the inner face to form a passive film.
CONSTITUTION: A stainless steel pipe is finally reduction-worked, and then the inner face of the pipe is electropolished. The inner face is cleaned with water, then solid-solution heat-treated, dried and cleaned, and a passive film is simultaneously formed. The solid-solution heat-treatment is conducted by continuously supplying hydrogen gas to the inner face in a hydrogen atmosphere and bright-annealing the inner face. The pipes are successively connected, and hydrogen gas is supplied into the pipes to solid-solution heat-treat the pipes. A stainless steel pipe having a passive film consisting of Cr₂O₃ on its electropolished inner face is obtained and used as a stainless steel for an ultrapure gas. The pipe is excellent in corrosion resistance and can be used for a long period.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number]
 [Date of registration]
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 17/00		7179-4K		
C 2 1 D 9/08		E 7356-4K		
C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z	7217-4K		
C 2 5 F 3/06		7356-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-121376

(22) 出願日 平成3年(1991)5月27日

(71) 出願人 591110171

住金ステンレス鋼管株式会社

茨城県猿島郡嵯和町丘里3番2

(72) 発明者 水野 善夫

神奈川県藤沢市川名1丁目14番1号 住金

ステンレス鋼管株式会社湘南工場内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

(54) 【発明の名称】 超清浄な内面電解研磨管の製造方法と超高純度ガス用管

(57) 【要約】

【目的】 超清浄な内面電解研磨管の製造方法を提供する。

【構成】 最終抽伸工程、電解研磨工程、次いで水素雰囲気中での光輝焼鈍である固溶化熱処理工程を行い、管内面にCr₂O₃ から成る酸化皮膜を形成させるとともに管内面のドライ化および清浄化を行う。

(a)	本発明方法	(抽伸加工) → (電解研磨) → (洗浄) → (固溶化熱処理)
(b)	精製洗浄法	(抽伸加工) → (固溶化熱処理) → (電解研磨) → (精密洗浄) → (乾燥)
(c)	酸化皮膜法	(抽伸加工) → (固溶化熱処理) → (電解研磨) → (精密洗浄) → (乾燥) → (酸化処理)

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ステンレス鋼管に最終抽伸加工を行ってから、管内面の電解研磨加工を行い、次いで、水洗浄を行ってから固溶化熱処理を行い管内面のドライ化および清浄化を図るとともに不動態皮膜の形成を図ることを特徴とする、超清浄な内面電解研磨管の製造方法。

【請求項2】 前記固溶化熱処理が、水素雰囲気中で管内面に水素ガスを連続的に供給することにより行う光輝焼鈍である請求項1記載の方法。

【請求項3】 水洗浄した管を順次連結しながら管内面に水素ガスを供給することにより前記固溶化熱処理を行う請求項2記載の方法。

【請求項4】 電解研磨管内面に Cr_2O_3 を主体とする不動態皮膜を備えたステンレス鋼管から成る超高純度ガス用管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、超清浄な内面電解研磨管、特に半導体製造用として適する通常EP管と呼ばれる内面電解研磨管の製造方法に関する。本発明は、また、高純度ガス用管に関する。

【0002】

【従来の技術】一般には、かかる超清浄管を製造するには、図1のb欄に示すように抽伸加工による製管後、光輝焼鈍処理などの固溶化熱処理を行ってから管内面の電解研磨を行い、さらに超純水などの液体による精密洗浄処理を行い、最後に窒素ガスのブローによって乾燥を行ってから使用に供されている。以下、この方法を精密洗浄法という。しかし、この精密洗浄法では最終工程が湿式工程であることから、100℃付近での乾燥では管内の水分は完全に除去することは困難である。

【0003】この改善方法として図1のc欄に示すように、固溶化熱処理・電解研磨後に、前述の精密洗浄処理を行ってから、ベーキング後、露点-100℃以下（水分10ppb以下）の酸素ガス中で長時間にわたり400～450℃に加熱酸化処理することにより、ドライで比較的厚い酸化膜を管内面に形成させて水切れ性を改善する方法が発表されている。以下、この方法を鉄酸化皮膜法という。この鉄酸化皮膜法で得られた皮膜は、その構造が非常に緻密で均一かつ平滑であり、その表面粗さは従来のEP管とほぼ同じく、 $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり、また膜厚はおおよそ100～150Åである Fe_2O_3 を中心とする鉄の酸化皮膜である。

【0004】通常、ステンレス鋼を酸化処理すると、クロム酸化物に富む厚さ10～20Åの酸化皮膜が生じるが、これをさらに長時間強制酸化して厚さ100～200Åとすると、表層がFe、内層がCrに富む層となる。450℃程度の温度での酸化処理のためには3～5時間という長時間の加熱処理が必要と考えられていたのであった。実際、10～20分間程度の加熱処理では十分な厚さの皮膜が得ら

れない。鉄酸化皮膜法によれば、このようにして酸化皮膜形成処理を行って得られた管内に露点-120℃以下の N_2 ガスを流しCryogenic Optical Dew Point Meter(HV-COSMO)を使って水分放出量をみると、従来のEP管（電解研磨管）と比較して、この鉄酸化皮膜法による400～450℃酸化皮膜処理管の方が、より急速にかつ早期に原ガスレベルの極低水分量にまで戻ることを示している。これは表面の付着水の脱離が速く、かつ膜中に水分あるいは水酸基が極めて少ないためと考えられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、今日求められている高純度ガスの配管用管の場合、特に半導体製造分野における超高純度ガスの配管用の管の場合には、その使用はますます厳しくなっている現状である。例えば、半導体IC記憶メモリー(DRAM)が現在の4メガビットないしは16メガビットから64メガビットへと移行する場合、4メガビット量産時に使用されていた内面電解研磨管(EP管)では、管内面から放出される水分量を高集積度化に求められている程度にまで抑えることができず、半導体製造過程に悪影響を及ぼすといわれている。

【0006】本発明の主たる目的は、管内面からのガス成分の放出を極限まで低下させ、併せて水切り性の改善も図り、上述の64メガビットへの超高集積度化に対応することを可能ならしめる超清浄内面電解研磨管の製造方法を提供することである。本発明の別の目的は、そのような用途に使用される高純度ガス配管用管、つまり高純度ガス用管を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決すべく本発明者は検討を重ね、最終抽伸加工を行ってから内面電解研磨を施した管を露点-100℃以下の水素ガス還元雰囲気と高温（例えば1100℃）との組合せ条件で熱処理を施したところ、管内面および鋼中からのガス放出を極限まで抑えることができ、それとともに水切れ性にも優れていることを見出し、その原因として処理順番と不動態皮膜の存在が考えられることを知り本発明を完成した。ここに、本発明は、ステンレス鋼管に最終抽伸加工を行ってから、管内面の電解研磨加工を行い、次いで、固溶化熱処理を行い管内面のドライ化および清浄化を行うとともに不動態皮膜の形成を行うことを特徴とする、超清浄な内面電解研磨管の製造方法である。

【0008】本発明の好適実施態様によれば、前記固溶化熱処理は、水素雰囲気中で管内面に水素ガスを常時供給することにより行う光輝焼鈍である。前記固溶化熱処理は、その1態様によれば、水洗浄した管を順次連結しながら管内面に水素ガスを供給することにより行ってもよい。本発明は、また別の面からは、電解研磨管内面に Cr_2O_3 を主体とする不動態皮膜を備えたステンレス鋼管から成る超高純度ガス用管である。

【0009】

【作用】次に、添付図面を参照して本発明をさらに詳細に説明する。まず、図1(a)欄に示すように、本発明にかかる方法によれば、ステンレス鋼から最終抽伸加工(drawing)を行い所定寸法の管を成形する。この抽伸加工それ自体は公知の手段でもって行えばよく、本発明においても特に制限はない。一般には冷間引抜きにより行う。次に、本発明によれば成形加工後の管に電解研磨を行うが、超清浄面を形成するという面からは従来法とは区別される。従来は熱処理を終了した金属管に電解研磨を行っていた。なお、この電解研磨操作それ自体も公知のそれに準じてリン酸系電解液を用いて行えばよい。特定のものに制限されない。

【0010】電解研磨を行った管には、一旦水洗浄を行ってから固溶化熱処理を行い、管内面のドライ化および清浄化を図るとともに不動態皮膜を形成する。このときの洗浄は水道水により行ってもよい。この洗浄工程だけをとりまいても、従来は超純水を使用していたのに対し、本発明では普通の水道水を使用できるのであって、その実際上の利益は大きい。このときの熱処理は、例えば水素雰囲気中でのほぼ1000~1200℃、好ましくは1050~1150℃(温度範囲)での加熱による還元処理であって、水素雰囲気中に通常含まれる酸素によって表面に Cr_2O_3 に富む酸化皮膜が形成されるのである。換言すれば Cr_2O_3 を主体とする酸化皮膜を形成する固溶化熱処理であれば具体的処理条件は制限されない。

【0011】鉄酸化皮膜法にあっては鉄酸化物からなる皮膜を形成するため、長時間の酸化処理を要するが、本発明にあってはほぼ10~20分間程度の処理で十分であり、このような短時間処理が可能であるため、熱処理の連続化が可能となる。このように電解研磨面は固溶化熱処理を行って清浄化されるとともに酸化皮膜の形成が行われ、水切り性が改善される。かくして、本発明によれば管内面のドライ化および清浄化が行われるとともに、管内面には Cr_2O_3 皮膜から成る不動態皮膜が形成されるため、超純水による精密洗浄を要する前述の精密洗浄法はもとより鉄酸化皮膜法により得られた管内面に比較して優れた水切れ性を示す。

【0012】ここに、管内面の清浄性は、内表面の物理的平滑性ばかりでなく、仕上げ時に異物が付着していないという意味での仕上げ時の内表面の清浄性、そして使用時に異物が形成されないという意味での使用時の耐食性を総合して判断される。図2は、本発明の連続的固溶*

*化熱処理の好適操作例を説明する概念図であって、被加工物であるステンレス鋼の金属管1、3の両管端が継手2で連結されている。固溶化熱処理に際しては管内面に常時水素ガス4を供給し、ほぼ1000~1200℃の炉内を通過させる。このときの水素ガスの純度は一般には露点-30℃以下程度であればよい。その他の雰囲気としてはアンモニア分解ガスを用いてもよい。図3は、本発明において使用できる固溶化熱処理用の炉構造を示すもので、図示の高機能熱処理炉は、加熱帯5、冷却帯6、出口側シール7、および入り口側シール8から構成されており、加熱帯5は図示しないが例えば4つの加熱区域に分割されており、各々の加熱区域で温度制御が可能で、例えば電熱加熱手段を採用することにより±5℃の精度で加熱温度が管理できる。炉出入り口は炉内への空気流入を防ぐためにそれぞれシール7、8で外部から仕切られている。このシール7、8は耐火性繊維から構成されており、 N_2 ガスが送られている。

【0013】図3の装置を使用する場合、ステンレス鋼管である処理すべき金属管9は入口シール8を通して炉内に送られると、炉内にある管端10から水素ガスが管内に送られる。炉入口側の管から放出される水素ガスは点火され、常時燃焼し水素ガスの連続供給を増長させる。加熱帯5では金属管9は1000~1200℃程度に加熱され固溶化熱処理が行われる。加熱帯5を通過すると金属管9は冷却帯6に入る。熱処理終了後は出口シール7を経て炉外に出されるが、直ちに金属管9の両端にキャップを施し空気中の水分、塵芥の管内面への流入を防止する。ここで実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。

【0014】

【実施例】本例では図1の本発明にかかる方法の工程に従って、ステンレス鋼金属管(JIS G3459 316 TP、外径6.35mm、管厚1.0mm)を抽伸加工によって製管し、次いで慣用の条件下でリン酸系電解液を使って電解研磨し、水道水による洗浄を行ってから固溶化熱処理として露点-30℃以下の水素雰囲気中で20分間、1100℃の光輝焼鈍を行った。従来例としては同じく図1の精密洗浄法および鉄酸化皮膜法を実施しEP管を得た。得られた各内面電解研磨管の機械的特性の代表的数値例は表1に示す通りであった。

【0015】

【表1】

	表面粗度(μm)			0.2%耐力 (kgf/mm ²)	引張強さ (kgf/mm ²)	伸び (%)
	Ra	Rmax	Rz			
本発明例	0.08	0.32	0.26	23.4	58.4	58
精密洗浄法	0.10	0.32	0.24	22.9	59.0	58
鉄酸化皮膜法	—	0.24	—	31	60	56

【0016】本発明に従って電解研磨後、1100℃の高温に固溶化熱処理を行った金属管内表面は、従来の鉄

酸化皮膜法のように鉄酸化膜を形成するものではなく、ステンレス鋼不動態皮膜 Cr_2O_3 があるだけであり、管内

の水分もほぼ完全に放出され、Uベンドなどの加工による膜の破壊もなく安定しているため耐食性も良好であった。

【0017】図4は、本発明方法により製造されたEP管のSIMS（二次イオン質量分析法）による皮膜分析結果を示すグラフであり、横軸は試片表面からの深さに相当する測定時間（分）を示す。10分間の時間が、表面からの距離230 Åに相当する。このときの測定条件は下記の通りであった。

【0018】

一次イオン : N_2^+

加速電圧 : 15KV

一次イオン電流: 30mA

測定面積 : $400 \mu m \times 400 \mu m$

図4の結果からも最表面はCr主体の酸化物である不動態皮膜から成ることが分かる。

【0019】次に、本発明方法で得られたEP管の清浄性を示す試験を次の要領で行った。まず、管内に純水を満たし栓をし、栓をしたまま80℃以上の沸騰純水中に4時間浸漬した。その後、管を取り出して管内部の純水を取り出し溶出した不純物の分析をPPB単位で行った。不純物溶出イオンとして F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 K^+ 等について測定したところ、いずれも30～50 ppb以下という許容限界内であることが判明した。

【0020】さらに、今度は上記金属管について水切れ性を評価するために、金属管に露点-100℃以下の窒素ガスを流し、ドライダウンした状態2～5 ppb レベルまで出口ガス中の水分がなくなった状態で今度は窒素ガスに100ppbの水分を添加して分析器APIMS（大気圧イオン質量分析計）にて測定を行い配管出口での水分量の変化を見た。結果は表2にまとめて示す。

【0021】なお、図5は供給ガス中の水分の変化パターンを示すもので、図中、 t_1 、 t_2 は水分供給開始時点をゼロとしたときの経過時間、 t_3 、 t_4 、 t_5 は水分供給停止時点をゼロとしたときの経過時間をそれぞれ示すもので、表2のそれらに対応する。図5からも分かるように、 $t_1 \sim t_5$ いずれも数値が小さければそれだけ水切れ性が良好であることを意味する。これらの結果からも分かるように、本発明によれば、一度ドライダウンした管は、100ppbの水分を添加しても水分は短時間に放出されたことを示す。これらの結果からも明かなように、本発明によれば優れた内面清浄性を備えたEP管が製造されるのが分かる。

【0022】

【表2】

(単位 秒:t)

試料	No.	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5
本発明法 (EP管)	1	39	141	6	32	219
	2	39	135	6	30	219
	3	33	132	5	26	201
	4	36	144	5	24	183
	5	33	129	6	25	186
精密洗浄法 (EP管)	1	219	369	42	159	660
	2	207	342	39	153	627
	3	192	327	33	120	567
	4	183	342	30	111	600
鉄酸皮膜法 (EP管)	1	354	471	48	177	930
	2	309	419	47	168	930
	3	318	426	48	171	884
	4	225	351	36	153	743

【0023】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、超清浄な内面電解研磨管が得られ、しかも水道水の洗浄だけで十分であり超純水の使用を必要とせず従来に精密洗浄法によるEP管と同等以上の清浄性が確保できるのであり、その実用上に意義は大きい。また、鉄酸皮膜法により得られるEP管と比較しても、管表面の酸化皮膜がCrに富むものであって耐食性に優れており、長期間の使用に耐えるなどその効果は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、従来例と比較した本発明にかかる方法の工程図である。

【図2】図2は、固溶化熱処理を行う金属管の接続の様子を示す略式説明図である。

【図3】図3は、固溶化熱処理を行う熱処理炉の1例の略式説明図である。

【図4】図4は、本発明により得られた不動態皮膜の分析結果を示すグラフである。

【図5】図5は、本発明の実施例の結果を示すグラフである。

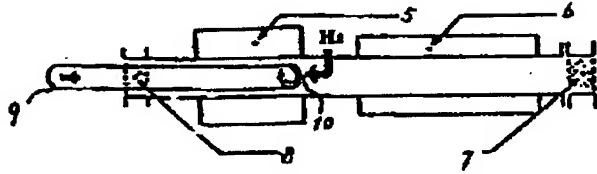
【符号の説明】

- 1 : 金属管 (ステンレス鋼管)
- 2 : 継手管
- 3 : 金属管 (ステンレス鋼管)
- 4 : 水素ガス
- 5 : 加熱帯
- 6 : 冷却帯
- 7 : 出口側シール
- 8 : 入口側シール
- 9 : 金属管 (ステンレス鋼管)

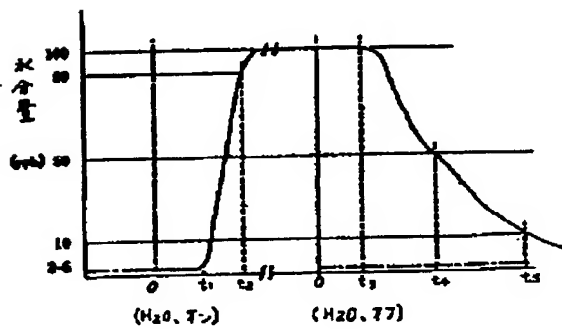
【図1】

10	本発明 方法	(抽伸加工) → (電解研磨) → (洗浄) → (酸化処理)
20	従来 洗浄法	(抽伸加工) → (酸化処理) → (電解研磨) → (洗浄)
30	従来 皮膜法	(抽伸加工) → (酸化処理) → (電解研磨) → (洗浄) → (電解) → (酸化処理)

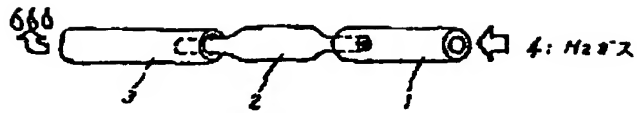
【図3】



【図5】



【図2】



【図4】

